

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 4 2 9 6  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
country code and number  
your priority application,  
used for filing abroad  
the Paris Convention, is

J P 2 0 0 2 - 2 8 4 2 9 6

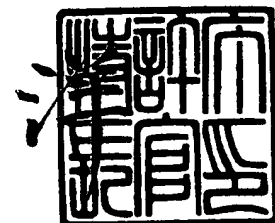
願 人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 5 年 8 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04222

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/35  
G03C 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大島 直人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、

該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、沃化銀を 0.1 モル% 以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、

該マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 2】 レーザーを用い走査露光してから 9 秒以内の潜像保持時間の後に 28 秒以内の発色現像時間で発色現像を開始することにより画像を形成するレーザー露光および迅速処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、

該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、

該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、沃化銀を 0.1 モル% 以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、

該マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の

乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤および前記シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差がそれぞれ50%以内であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤および前記シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差がそれぞれ30%以内であることを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項5】 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の総塗布銀量が $0.25 \sim 0.46 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項6】 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の各層の塗布銀量が $0.07 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくは感光材料の保存性、迅速処理性、処理安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、特に感光材料を長期保存しても白地の劣化が少なく、短時間の発色現象で最大濃度を得ることができ、しかも処理要因の変動に対して安定なハロゲン化銀写真カラー感光材料に関する。

## 【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

近年、カラー印画紙を用いたカラープリント分野においてもデジタル化の浸透は目覚しく、例えばレーザー走査露光によるデジタル露光方式は、従来から行われている処理済のカラーネガフィルムからカラープリンターで直接焼付けを行うアナログ露光方式に比べ、飛躍的な普及率の伸びを示している。このようなデジタル露光方式は、画像処理を行うことで高画質が得られる特徴があり、カラー印画紙を用いたカラープリントの品質向上に果たす役割は極めて大きい。また、デジタルカメラの急速な普及に伴って、これらの電子記録媒体から簡易に高画質なカラープリントが得られることも重要な要素であり、これらが更に飛躍的な普及をもたらすと考えられる。

## 【0 0 0 3】

一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型方式、カラーゼログラフィー等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらの特徴を更に伸ばし、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。特に、店頭でデジタルカメラの記録媒体を受け取り、数分程度の短時間内に高画質プリントを仕上げその場で返却、つまりカラープリントのワンストップサービスができるようになれば、カラー印画紙を用いたカラープリントの優位性は益々高まる。また、カラー印画紙の迅速処理性を高めれば、より小型安価でありながら生産性の高いプリント機器が使用でき、カラープリントのワンストップサービスが益々普及することが期待できる。これらの点から、とりわけカラー印画紙の迅速処理性高めることが重要である。

## 【0 0 0 4】

カラー印画紙を用いたカラープリントのワンストップサービスを可能にするには、露光時間の短縮、露光してから処理開始するまでのいわゆる潜像時間の短縮、処理から乾燥までの時間の短縮等の様々な観点からの検討が必要であり、従来からもそれぞれの観点で提案されてきた。これらの中で、1枚のプリントの露光

に要する時間は他に比べて非常に短く、店頭で使用する通常のプリンター能力の場合、殆んど問題にならない。潜像時間は、プリンターで極力短くする設計が行なわれている。また、処理から乾燥までの時間を短くすることも行なわれており、処理液組成や処理温度、処理液の攪拌条件や感光材料のしごき、乾燥方法の工夫等によって、迅速処理を行なう提案がなされている。

#### 【0 0 0 5】

しかしながら、カラー印画紙は露光前の感光材料の状態で保存しておくと共にイエロー発色層のかぶり濃度が上昇し易く、露光処理後の白地が特にイエロー味方向に劣化する場合がある。インクジェットやカラーゼログラフィー等のカラープリント方式は、画像部にのみインクやトナーを乗せており、白地部は基本的には支持体の白さで決まるので、保存かぶりはカラー印画紙の改良必要点のひとつである。この白地の劣化は、我々の検討により自然放射線で乳剤がかぶることに起因していることが明らかとなった。また、カラー印画紙の発色濃度を安定かつ均一にするためには、処理要因の変動によって写真性変動を無くすることが重要である。特に発色現像液に漂白定着液が混入することによって濃度増加を生じるいわゆるバックコンタミ性や、発色現像液と漂白定着液間のスクイズのムラによって生じるスクイズムラが特に改良すべき性能である。迅速処理を行なうとこれらの処理依存性は大きくなる場合があり、これらの性能を改良し安定で均一な発色を得ることは、非常に重要である。従って、カラー印画紙の露光前の感光材料形態での保存による白地劣化や、処理要因の変動による発色濃度変動やムラを改良することは、競合プリント方式に対して欠点を無くし、カラー印画紙の優位性を高める上で重要である。

#### 【0 0 0 6】

カラー印画紙に用いられるハロゲン化銀乳剤は、迅速処理性の要請から、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤が用いられている。この塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤に様々な金属錯体を含有させることが開示されている。塩化銀乳剤の高照度不軌を改良し、高照度でも硬調な階調を得るために I r 錯体をドーピングすることが知られている。例えば特公平 7 - 3 4 1 0 3 号には臭化銀含有率の高い局在相を設けて、そこに I r 錯体をドーピングすることで、潜像増感の問題は解決

することが開示されている。米国特許第4, 933, 272号には、NOあるいはNSをリガンドに含む金属錯体を含有させることで、低照度不軌が低減できることが開示されている。米国特許第5, 360, 712号、同第5, 457, 021号および同第5, 462, 849号には、特定の有機配位子をリガンドに含む金属錯体を含有させることで、相反則不軌が低減できることが開示されている。米国特許第5, 372, 926号、同第5, 255, 630号、同第5, 255, 451号、同第5, 597, 686号、同第5, 480, 771号、同第5, 474, 888号、同第5, 500, 335号、同第5, 783, 373号および同第5, 783, 378号には、Ir錯体やNOをリガンドに含む金属錯体等の組合せで高塩化銀乳剤の相反則特性等の性能が改良できることが開示されている。特開2000-250156号、同2001-92066号および同2002-31866号には、Ir錯体とRh錯体等の併用で露光後の潜像安定性に優れた乳剤技術が開示されている。

#### 【0007】

特開昭58-95736号、同58-108533号、同60-222844号、同60-222845号、同62-253143号、同62-253144号、同62-253166号、同62-254139号、同63-46440号、同63-46441号、同63-89840号、米国特許第4, 820, 624号、同第4, 865, 962号、同第5, 399, 475号、同第5, 284, 743号等には、塩化銀含有率の高い乳剤に様々な形態で臭化銀含有率の高い相を局在含有させることで高感度が得られることが開示されている。

#### 【0008】

米国特許第5, 726, 005号および同第5, 736, 310号には、高塩化銀乳剤の亜表面に濃度極大を有するIを含有した乳剤によって、高感度で高照度不軌の少ない乳剤が得られることが開示されている。欧州特許EP0, 928, 988A号の実施例には、粒子形成の93%時点でIバンドを形成した粒子に特定の化合物を含有させることで、相反則不軌、露光時の温度依存性や圧力性に優れた乳剤が得られることが開示されている。

#### 【0009】



しかしながら、これらの公知技術にはカラー印画紙を長期保存しても白地の劣化が少なく、短時間の発色現象で最大濃度を得ることができ、しかも処理要因の変動に対して安定なハロゲン化銀写真カラー感光材料については論じられていない。

【0010】

【特許文献1】

特公平7-34103号

【特許文献2】

米国特許第4,933,272号

【特許文献3】

米国特許第5,360,712号

【特許文献4】

米国特許第5,457,021号

【特許文献5】

米国特許第5,462,849号

【特許文献6】

米国特許第5,372,926号

【特許文献7】

米国特許第5,255,630号

【特許文献8】

米国特許第5,255,451号

【特許文献9】

米国特許第5,597,686号

【特許文献10】

米国特許第5,480,771号

【特許文献11】

米国特許第5,474,888号

【特許文献12】

米国特許第5,500,335号

【特許文献 1 3】

米国特許第 5, 7 8 3, 3 7 3 号

【特許文献 1 4】

米国特許第 5, 7 8 3, 3 7 8 号

【特許文献 1 5】

特開 2 0 0 0 - 2 5 0 1 5 6 号

【特許文献 1 6】

特開 2 0 0 1 - 9 2 0 6 6 号

【特許文献 1 7】

特開 2 0 0 2 - 3 1 8 6 6 号

【特許文献 1 8】

特開昭 5 8 - 9 5 7 3 6 号

【特許文献 1 9】

特開昭 5 8 - 1 0 8 5 3 3 号

【特許文献 2 0】

特開昭 6 0 - 2 2 2 8 4 4 号

【特許文献 2 1】

特開昭 6 0 - 2 2 2 8 4 5 号

【特許文献 2 2】

特開昭 6 2 - 2 5 3 1 4 3 号

【特許文献 2 3】

特開昭 6 2 - 2 5 3 1 4 4 号

【特許文献 2 4】

特開昭 6 2 - 2 5 3 1 6 6 号

【特許文献 2 5】

特開昭 6 2 - 2 5 4 1 3 9 号

【特許文献 2 6】

特開昭 6 3 - 4 6 4 4 0 号

【特許文献 2 7】

特開昭 63-46441 号

【特許文献 28】

特開昭 63-89840 号

【特許文献 29】

米国特許第 4,820,624 号

【特許文献 30】

米国特許第 4,865,962 号

【特許文献 31】

米国特許第 5,399,475 号

【特許文献 32】

米国特許第 5,284,743 号

【特許文献 33】

米国特許第 5,726,005 号

【特許文献 34】

米国特許第 5,736,310 号

【特許文献 35】

欧州特許 EP 0,928,988 A 号

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、感光材料の保存性、迅速処理性、処理安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することであり、特に感光材料を長期保存しても白地の劣化が少なく、短時間の発色現像で最大濃度を得ることができ、しかも処理要因の変動に対して安定なハロゲン化銀写真カラー感光材料を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

(1) 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロ

ゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、沃化銀を 0.1 モル%以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル%以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、該マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、塩化銀を 95 モル%以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【0013】

(2) レーザーを用い走査露光してから 9 秒以内の潜像保持時間の後に 28 秒以内の発色現像時間で発色現像を開始することにより画像を形成するレーザー露光および迅速処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が支持体上にイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、該イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、沃化銀を 0.1 モル%以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル%以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、該マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、塩化銀を 95 モル%以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【0014】

(3) 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤および前記シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差がそれぞれ 50 %以内であることを特徴とする (1) ま

たは(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差がそれぞれ30%以内であることを特徴とする(1)または(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【0015】

(5) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の総塗布銀量が $0.25 \sim 0.46 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【0016】

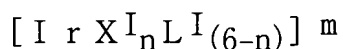
(6) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の各層の塗布銀量が $0.07 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする(1)から(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【0017】

(7) 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$ であり、沃化銀を0.1モル%以上含有し、かつ塩化銀を95モル%以上含有する立方体または14面体の乳剤であり、該マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$ であり、塩化銀を95モル%以上含有する立方体または14面体の乳剤であり、該

ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



(式中、 $X^I$  はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^I$  は  $X^I$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。)

【0018】

(8) 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 0.35 ~ 0.65  $\mu m$  であり、沃化銀を 0.1 モル% 以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、該マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 0.35 ~ 0.65  $\mu m$  であり、塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (II) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (II)

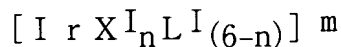


(式中、M は Cr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Pd または Pt を表し、 $X^{II}$  はハロゲンイオンを表し、 $L^{II}$  は  $X^{II}$  とは異なる任意の配位子を表す。n1 は 3、4、5 または 6 を表し、m1 は 4- ~ 1-、0 又は 1+ を表す。)

【0019】

(9) 支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、沃化銀を 0.1 モル% 以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、該マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、塩化銀を 95 モル% 以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種および下記一般式 (II) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



(式中、 $\text{X}^{\text{I}}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{I}}$  は  $\text{X}^{\text{I}}$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。)

一般式 (II)

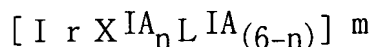


(式中、M は Cr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Pd または Pt を表し、 $\text{X}^{\text{II}}$  はハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{II}}$  は  $\text{X}^{\text{II}}$  とは異なる任意の配位子を表す。n1 は 3、4、5 または 6 を表し、m1 は 4- ~ 1-、0 又は 1+ を表す。)

【0020】

(10) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が、下記一般式 (IA) で表される金属錯体であることを特徴とする (7) または (9) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IA)

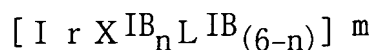


(式中、 $X^{IA}$ はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IA}$ は $X^{IA}$ とは異なる任意の無機配位子を表す。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-~1-、0または1+を表す。)

### 【0021】

(11) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が、下記一般式 (IB) で表される金属錯体であることを特徴とする (7) または (9) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IB)

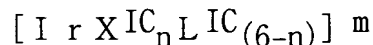


(式中、 $X^{IB}$ はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IB}$ は鎖状または環状の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素原子または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表す。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-~1-、0または1+を表す。)

### 【0022】

(12) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が、下記一般式 (IC) で表される金属錯体であることを特徴とする (7) または (9) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IC)



(式中、 $X^{IC}$ はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IC}$ は5員環配位子で、環骨格中に少なくとも1つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を含有する配位子を表し、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-~1-、0または1+を表す。)

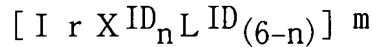
### 【0023】

(13) 前記一般式 (I) で表される金属錯体が、下記一般式 (ID) で表され



る金属錯体であることを特徴とする (7) または (9) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (ID)



(式中、 $X^{ID}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{ID}$  は 5 員環配位子で、環骨格中に少なくとも 2 つの窒素原子と少なくとも 1 つの硫黄原子を含有する配位子を表し、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。)

#### 【0024】

(14) 前記一般式 (II) で表される金属錯体が、下記一般式 (IIA) で表される金属錯体であることを特徴とする (8) から (12) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (IIA)



(式中、 $M^{IIA}$  は Re、Ru、Os または Rh を表し、 $X^{IIA}$  はハロゲンイオンを表し、 $L^{IIA}$  は  $M^{IIA}$  が Re、Ru または Os の場合、NO または NS を表し、 $M^{IIA}$  が Rh の場合、 $H_2O$ 、OH または O を表す。 $n1$  は 3、4、5 または 6 を表し、 $m1$  は 4- ~ 1-、0 または 1+ を表す。)

#### 【0025】

(15) 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 0.45 ~ 0.65  $\mu m$  のハロゲン化銀乳剤であり、前記マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 0.35 ~ 0.55  $\mu m$  のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする (1) から (14) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 【0026】

(16) 前記イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径 0.45 ~ 0.55  $\mu m$  のハロゲン化銀乳剤であり、前記

マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が平均球相当径  $0.45 \sim 0.55 \mu\text{m}$  のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする (1) から (14) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【0027】**

(17) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差がそれぞれ 50% 以内であることを特徴とする (7) から (16) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【0028】**

(18) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差がそれぞれ 30% 以内であることを特徴とする (7) から (16) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【0029】**

(19) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の総塗布銀量が  $0.25 \sim 0.46 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする (7) から (18) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【0030】**

(20) 前記イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、前記マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および前記シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の各層の塗布銀量が  $0.07 \sim 0.2 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする (7) から (18) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

**【0031】**

(21) 前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、レーザーを用い走査露光してから9秒以内の潜像保持時間の後に28秒以内の発色現像時間で発色現像を開始することにより画像を形成するレーザー露光および迅速処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であることを特徴とする(7)から(20)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

### 【0032】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。粒子形状は、実質的に  $\{100\}$  面を持つ立方体、14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）からなる。これら以外の粒子形状の粒子、例えば8面体の結晶粒子、主表面が  $\{100\}$  面または  $\{111\}$  面からなるアスペクト比3以上の平板状粒子を含んでいてもよい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。しかしながら、本発明のハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の50%以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

### 【0033】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率は、95モル%以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は97モル%以上が好ましく、98モル%以上が更に好ましい。イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は、沃化銀を0.1モル%以上含有する必要がある、0.1～1モル%であることが好ましく、0.1～0.4モル%であることが更に好ましい。イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤は、臭化銀を含んでもよく、臭化銀含有率は0～4モル%であることが好ましく、0.1～2モル%であることが更に好ましい。マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有率は、0～4モル%であることが好ましく、0.5～3モル%であることが更に好ましい。マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲ

ン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の沃化銀含有率は0～1モル%であることが好ましく、0.05～0.50モル%が更に好ましく、0.07～0.40モル%が最も好ましい。

#### 【0034】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および／または沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

#### 【0035】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、

粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

#### 【0 0 3 6】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の 3 % 以上 3 0 % 以下の銀量で構成されていることが好ましく、3 % 以上 1 5 % 以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

#### 【0 0 3 7】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にある方が粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

#### 【0 0 3 8】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の 5 0 % から

100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

#### 【0039】

本発明に関わるハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

#### 【0040】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

#### 【0041】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング／TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFT II型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社（1999年発行）に記載されている。エッチング／TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング／TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

#### 【0042】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動系数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動系数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

#### 【0043】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の平均球相当径は、0.35～0.65  $\mu\text{m}$ であることが必要で、0.45～0.65  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.45～0.55  $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の平均球相当径は、0.35～0.65  $\mu\text{m}$ であることが必要で、0.35～0.55  $\mu\text{m}$ であることが好まし

く、 $0.45 \sim 0.55 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。平均球相当径は、その層に含まれる全てのハロゲン化銀粒子の球相当径の平均値を表す。球相当径  $0.65 \mu\text{m}$  の粒子は辺長約  $0.52 \mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径  $0.55 \mu\text{m}$  の粒子は辺長約  $0.44 \mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径  $0.45 \mu\text{m}$  の粒子は辺長約  $0.36 \mu\text{m}$  の立方体粒子に相当し、球相当径  $0.35 \mu\text{m}$  の粒子は辺長約  $0.28 \mu\text{m}$  の立方体粒子に相当する。本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の 50% 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることが更に好ましい。

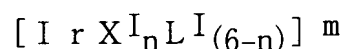
#### 【0044】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の層間平均球相当径差はそれぞれ 50% 以内であることが好ましく、30% 以内であることが更に好ましく 15% 以内であることが最も好ましい。ここで、層間平均球相当径差とは、任意の 2 層のハロゲン化銀乳剤の平均球相当径のうち、大きい方の平均球相当径を小さい方の平均球相当径で割り、1 を減じ、それを百分率表示したものである。

#### 【0045】

本発明で好ましく用いられる下記一般式 (I) で表される金属錯体について説明する。

一般式 (I)



式中、 $\text{X}^{\text{I}}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{I}}$  は  $\text{X}^{\text{I}}$  とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 5-、1-、0 または 1+ を表す。



ここで、3～5個の $X^I$ は互いに同一でも異なってもよく、また $L^I$ が複数存在する場合、複数の $L^I$ は互いに同一でも異なってもよい。

上記において、擬ハロゲン（ハロゲノイド）イオンとは、ハロゲンイオンに似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアン化物イオン（ $CN^-$ ）、チオシアン酸イオン（ $SCN^-$ ）、セレンシアン酸イオン（ $SeCN^-$ ）、テルロシアン酸イオン（ $TeCN^-$ ）、アジドジチオ炭酸イオン（ $SCSN_3^-$ ）、シアン酸イオン（ $OCN^-$ ）、雷酸イオン（ $ONC^-$ ）、アジ化物イオン（ $N_3^-$ ）等が挙げられる。

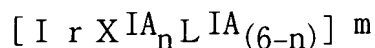
$X^I$ として好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 $L^I$ には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

なお、 $m$ における $5- \sim 1-$ は、 $5-$ 、 $4-$ 、 $3-$ 、 $2-$ または $1-$ を表すものであり、 $m$ は好ましくは、 $4- \sim 1-$ 、 $0$ または $1+$ である。

#### 【0046】

一般式 (I) の金属錯体の中でも、下記一般式 (IA) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (IA)



式中、 $X^{IA}$ はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IA}$ は $X^{IA}$ とは異なる任意の無機配位子を表す。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は $5- \sim 1-$ 、 $0$ または $1+$ を表す。

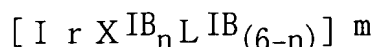
$X^{IA}$ は一般式 (I) の $X^I$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $L^{IA}$ として好ましくは水、 $OCN$ 、アンモニア、ホスフィン、カルボニルであり、特に水であることが好ましい。

ここで、3～5個の $X^{IA}$ は互いに同一でも異なってもよく、また $L^{IA}$ が複数存在する場合、複数の $L^{IA}$ は互いに同一でも異なってもよい。

## 【0047】

一般式 (I) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IB) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (IB)



式中、 $X^{IB}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IB}$  は鎖状または環状の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素原子または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表す。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。

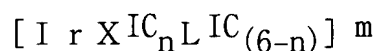
$X^{IB}$  は一般式 (I) の  $X^I$  と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $L^{IB}$  は鎖状または環状の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素原子または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表すが、シアニ化物イオンは含めない。 $L^{IB}$  は複素環化合物が好ましい。より好ましくは 5 員環化合物を配位子とする錯体であり、5 員環化合物の中でも少なくとも 1 の窒素原子と少なくとも 1 つの硫黄原子を 5 員環骨格の中に含有する化合物であることがさらに好ましい。

ここで、3 ~ 5 個の  $X^{IB}$  は互いに同一でも異なってもよく、また  $L^{IB}$  が複数存在する場合、複数の  $L^{IB}$  は互いに同一でも異なってもよい。

## 【0048】

一般式 (IB) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IC) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (IC)



式中、 $X^{IC}$  はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{IC}$  は 5 員環配位子で、環骨格中に少なくとも 1 つの窒素原子と少なくとも 1 つの硫黄原子を含有する配位子を表し、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。 $n$  は 3、4 または 5 を表し、 $m$  は 5- ~ 1-、0 または 1+ を表す。

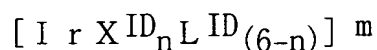
$X^{IC}$ は一般式 (I) の  $X^I$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $L^{IC}$ 中の環骨格中の炭素原子上の置換基としては、 $n$ -プロピル基より小さな体積を持つ置換基であることが好ましい。置換基としてメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドラジノ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドロキシアミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましい。

ここで、3～5個の  $X^{IC}$ は互いに同一でも異なってもよく、また  $L^{IC}$ が複数存在する場合、複数の  $L^{IC}$ は互いに同一でも異なってもよい。

#### 【0049】

一般式 (IC) の金属錯体の中でも、下記一般式 (ID) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (ID)



式中、 $X^{ID}$ はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 $L^{ID}$ は5員環配位子で、環骨格中に少なくとも2つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を含有する配位子を表し、該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。 $n$ は3、4または5を表し、 $m$ は5-～1-、0または1+を表す。

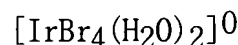
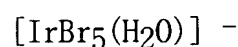
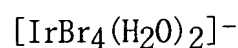
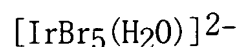
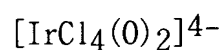
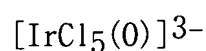
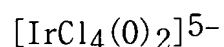
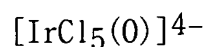
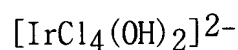
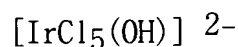
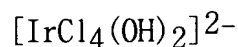
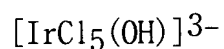
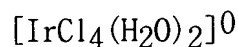
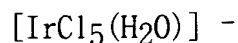
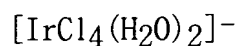
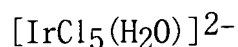
$X^{ID}$ は一般式 (I) の  $X^I$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $L^{ID}$ として好ましくはチアジアゾールを骨格とする化合物であり、化合物中の炭素原子には水素以外の置換基が結合することが好ましい。置換基として好ましくはハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボキシ基、アシル基、アセチル基、クロロホルミル基、メルカプト基、メチルチオ基、チオホルミル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、メチルアミノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、カルバモイル基、ニトロ

ソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基またはアジド基であり、より好ましくは、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、クロロホルミル基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ヒドロキシイミノ基、ニトロソ基、ニトロ基、または、アジド基である。中でも塩素、臭素、クロロホルミル基、イソシアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基が特に好ましい。nとして好ましくは4または5、mとして好ましくは2-または1-である。

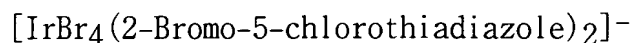
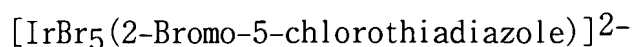
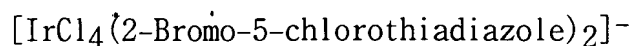
ここで、3～5個のX<sup>ID</sup>は互いに同一でも異なってもよく、またL<sup>ID</sup>が複数存在する場合、複数のL<sup>ID</sup>は互いに同一でも異なってもよい。

### 【0050】

以下に一般式 (I) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



$[\text{IrBr}_5(\text{OH})]^{3-}$   
 $[\text{IrBr}_4(\text{OH})_2]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{OH})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(\text{OH})_2]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{O})]^{4-}$   
 $[\text{IrBr}_4(\text{O})_2]^{5-}$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{O})]^{3-}$   
 $[\text{IrBr}_4(\text{O})_2]^{4-}$   
 $[\text{IrCl}_5(\text{OCN})]^{3-}$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{OCN})]^{3-}$   
 $[\text{IrCl}_5(\text{thiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(\text{thiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_3(\text{thiazole})_3]^0$   
 $[\text{IrBr}_5(\text{thiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(\text{thiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_3(\text{thiazole})_3]^0$   
 $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_5(5\text{-chlorothiadiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(5\text{-chlorothiadiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(5\text{-chlorothiadiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(5\text{-chlorothiadiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_5(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrCl}_4(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrBr}_5(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})]^{2-}$   
 $[\text{IrBr}_4(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})_2]^{-}$   
 $[\text{IrCl}_5(2\text{-Bromo-5-chlorothiadiazole})]^{2-}$

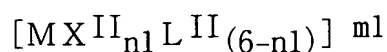


これらの中でも特に、 $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$ あるいは $[\text{IrCl}_5(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazo})]^{2-}$ が好ましい。

### 【0051】

本発明で好ましく用いられる下記一般式 (II) で表される金属錯体について説明する。

一般式 (II)



式中、MはCr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、PdまたはPtを表し、 $\text{X}^{\text{II}}$ はハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{II}}$ は $\text{X}^{\text{II}}$ とは異なる任意の配位子を表す。 $\text{nI}$ は3、4、5または6を表し、 $\text{mI}$ は4-~1-、0又は1+を表す。

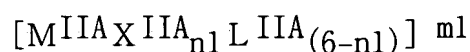
$\text{X}^{\text{II}}$ はフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 $\text{L}^{\text{II}}$ は無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物であることが好ましい。 $\text{L}^{\text{II}}$ として好ましくは $\text{H}_2\text{O}$ 、NOまたはNSである。

ここで、3~6個の $\text{X}^{\text{II}}$ は互いに同一でも異なってもよく、また $\text{L}^{\text{II}}$ が複数存在する場合、複数の $\text{L}^{\text{II}}$ は互いに同一でも異なってもよい。

### 【0052】

一般式 (II) の金属錯体の中でも、下記一般式 (IIA) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (IIA)



式中、 $\text{M}^{\text{IIA}}$ はRe、Ru、OsまたはRhを表し、 $\text{X}^{\text{IIA}}$ はハロゲンイオンを表し、 $\text{L}^{\text{IIA}}$ は $\text{M}^{\text{IIA}}$ がRe、RuまたはOsの場合、NOまたはNSを表し、M

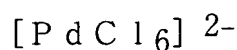
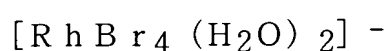
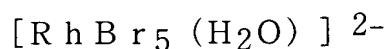
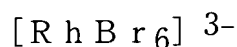
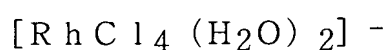
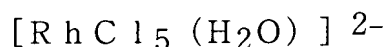
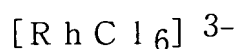
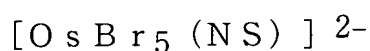
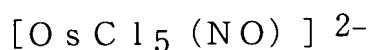
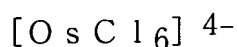
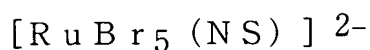
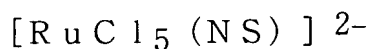
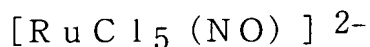
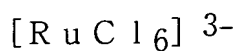
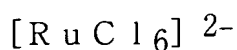
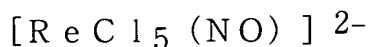
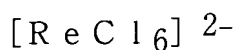
IIAがRhの場合、H<sub>2</sub>O、OHまたはOを表す。n<sub>1</sub>は3、4、5または6を表し、m<sub>1</sub>は4-~1-、0または1+を表す。

X<sup>IIA</sup>は一般式 (II) のX<sup>II</sup>と同義であり、好ましい範囲も同じである。

ここで、3~6個のX<sup>IIA</sup>は互いに同一でも異なってもよく、またL<sup>IIA</sup>が複数存在する場合、複数のL<sup>IIA</sup>は互いに同一でも異なってもよい。

### 【0053】

以下に一般式 (II) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。



これらの中でも、特に  $[\text{OsCl}_5(\text{NO})]^{2-}$  あるいは  $[\text{RhBr}_6]^{3-}$  が好ましい。

### 【0054】

本発明においては、前記一般式 (I) で表される金属錯体の少なくとも一種と一般式 (II) で表される金属錯体の少なくとも一種を併用することが好ましいが、これらの組合せにおいて、好ましい組合せについて以下に説明する。

#### 【0055】

一般式 (I) で表される金属錯体は、一般式 (IIA) で表される金属錯体と併用するのが好ましい。また、一般式 (II) で表される金属錯体は、一般式 (IA) で表される金属錯体または一般式 (IB) で表される金属錯体の組合せが好ましい。なかでも一般式 (II) で表される金属錯体は一般式 (IB) で表される金属錯体との併用が好ましく、これに更に一般式 (IA) で表される金属錯体を組合せることによる 3 種の金属錯体との併用も更に好ましい。

以下、具体的に好ましい組み合わせを示すと、以下の組合せである。

#### 【0056】

- ・ 態様 1 一般式 (IA) で表される金属錯体と一般式 (II) で表される金属錯体
- ・ 態様 2 一般式 (IB) で表される金属錯体と一般式 (II) で表される金属錯体
- ・ 態様 3 一般式 (IC) で表される金属錯体と一般式 (II) で表される金属錯体
- ・ 態様 4 一般式 (ID) で表される金属錯体と一般式 (II) で表される金属錯体

#### 【0057】

さらに好ましい組み合わせは、以下の通りである。

- ・ 態様 5 一般式 (IA) で表される金属錯体と一般式 (IIA) で表される金属錯体
- ・ 態様 6 一般式 (IB) で表される金属錯体と一般式 (IIA) で表される金属錯体
- ・ 態様 7 一般式 (IC) で表される金属錯体と一般式 (IIA) で表される金属錯体
- ・ 態様 8 一般式 (ID) で表される金属錯体と一般式 (IIA) で表される金属錯体



## 錯体

## 【0058】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。一般式（I）で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-10}$  モルから  $1 \times 10^{-3}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-8}$  モルから  $1 \times 10^{-5}$  モル添加することが最も好ましい。一般式（II）で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-11}$  モルから  $1 \times 10^{-6}$  モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-9}$  モルから  $1 \times 10^{-7}$  モル添加することが最も好ましい。

## 【0059】

本発明において上記の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

## 【0060】

これらの金属錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平 4-208936 号、特開平 2-125245 号、特開平 3-188437 号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第 5,252,451 号および同第 5,256,530 号明細書に開示されているように、錯体を粒子

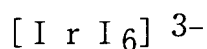
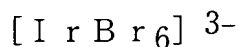
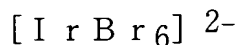
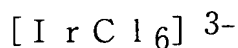
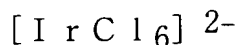
内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を 1 つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。

#### 【0061】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、一般式 (I) で表されるイリジウム錯体以外にも、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6 配位錯体中に Cl、Br または I が混在していてもよい。Cl、Br または I をリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

#### 【0062】

以下に、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



#### 【0063】

本発明においては、以上に述べた金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い、6 配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配

位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

#### 【0064】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシリオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4, 4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モルから $1 \times 10^{-2}$ モル添加することが好ましく、 $1 \times 10^{-6}$ モルから $5 \times 10^{-4}$ モル添加することが最も好ましい。

#### 【0065】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金(I)錯体及び有機配位子を有する金(I)化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金(I)

）錯体としては、例えばジチオシアン酸金（I）カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金（I）3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

#### 【0066】

有機配位子（有機化合物）を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えばビス（1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウムビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金（I）化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。

また、米国特許第3、503、749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0067】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure, 37154

)、ソリッド・ステート イオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt. Rend. Heb t. Seances Acad. Sci. Sect. B 第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Research Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。

#### 【0068】

コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10nm以下がより好ましく、平均粒径3nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 $Au_2S_1$ でもよく、 $Au_2S_1 \sim Au_2S_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $Au_2S_{1.1} \sim Au_2S_{1.8}$ が更に好ましい。

このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICPやヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン（硫化水素やその塩を含む）が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

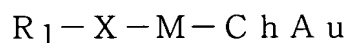
#### 【0069】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 $AuCh^-$ を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu (I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表す。 $AuCh^-$ を放出可能な分子とは、例えば、 $AuCh-L$ で表される金化合物が挙げられる。ここで、Lは $AuCh$ と結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、 $Ch-L$ とともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 $AuCh-L$

で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させると  $Ch$  が  $S$  の場合、 $AgAuS$  を、 $Ch$  が  $Se$  の場合  $AgAuSe$  を、 $Ch$  が  $Te$  の場合、 $AgAuTe$  を生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、 $L$  がアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記式 ( $AuCh1$ )、式 ( $AuCh2$ ) または式 ( $AuCh3$ ) で表される化合物が挙げられる。

### 【0070】

式 ( $AuCh1$ )

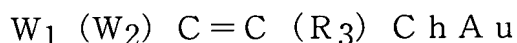


ここで、 $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、 $M$  は置換または無置換のメチレン基を表し、 $X$  は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $NR_2$  を表し、 $R_1$  は、 $X$  と結合して分子を構成する原子団（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、 $R_2$  は、水素原子または置換基（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表す。 $R_1$  と  $M$  は互いに結合して環を形成してもよい。

式 ( $AuCh1$ ) で表される化合物において、 $Ch$  が硫黄原子またはセレン原子であるものが好ましく、 $X$  は酸素原子または硫黄原子が好ましく、 $R_1$  はアルキル基またはアリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖の  $Au(I)$  塩 ( $\alpha$  金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等)、セレノ糖の  $Au(I)$  塩 (金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等)、テルロ糖の  $Au(I)$  塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位の水酸基がそれぞれ  $SH$  基、 $SeH$  基、 $TeH$  基に置き換わった化合物を表す。

### 【0071】

式 ( $AuCh2$ )



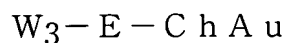
ここで、 $Au$  は  $Au(I)$  を表し、 $Ch$  は硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、 $R_3$  及び  $W_2$  は、各々独立に水素原子または置換基（例えば、ハロゲン原子、または、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、

$W_1$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が正の値である電子吸引性基を表す。 $R_3$ と $W_1$ 、 $R_3$ と $W_2$ 、 $W_1$ と $W_2$ は互いに結合して環を形成してもよい。

式(A u c h 2)で表される化合物において、C hが硫黄原子またはセレン原子であるものが好ましく、 $R_3$ は、水素原子またはアルキル基が好ましく、 $W_1$ 及び $W_2$ は各々独立にハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(NC)_2C=CHSAu$ 、 $(CH_3OCO)_2C=CHSAu$ 、 $CH_3CO(CH_3OCO)C=CHSAu$ などが挙げられる。

#### 【0072】

式(A u C h 3)



ここで、A uはA u (I)を表し、C hは硫黄原子、セレン原子またはテルル原子を表し、Eは置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 $W_3$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が正の値である電子吸引性基を表す。

式(A u C h 3)で表される化合物において、C hが硫黄原子またはセレン原子であるものが好ましく、Eはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 $W_3$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.2以上である電子吸引性基が好ましい。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

#### 【0073】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

#### 【0074】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく

用いられる。更にEP0447647号に記載された5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

#### 【0075】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平11-109576号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平11-327094号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）  
、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第5, 556, 741号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第5, 556, 741号明細書の第4欄の第56行～第11欄の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平11-102045号公報の一般式（I）～（III）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

#### 【0076】

また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げるることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄～第3



8 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3-123340 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

#### 【0077】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 $0.5 \times 10^{-6}$  モル～ $1.0 \times 10^{-2}$  モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-6}$  モル～ $5.0 \times 10^{-3}$  モルの範囲である。

#### 【0078】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に「感光材料」という場合がある）は、支持体上に、イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とをそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層のうち少なくとも一層が、本発明のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする。本発明において、前記イエロー色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

#### 【0079】

本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

#### 【0080】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることが

できる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDC A) とエチレングリコール (E G) とのポリエステルやNDC Aとテレフタル酸とE Gとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層 (ラミネート層) の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

#### 【0081】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン)、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン (例えばポリプロピレン、ポリエチレン) から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40~1.0 g/mlであることが好ましく、0.50~0.70 g/mlがより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは10~100  $\mu$ mが好ましく、15~70  $\mu$ mがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05~0.2が好ましく、0.1~0.15がさらに好ましい。

#### 【0082】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側 (裏面) にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5~50  $\mu$ mが好ましく、10~30  $\mu$ mがより好ましく、さらに密度が0.7~1.1 g/mlであることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公

報、同 10-333278 号公報、同 11-52513 号公報、同 11-65024 号公報、EP0880065 号明細書、及び EP0880066 号明細書に記載されている例が挙げられる。

#### 【0083】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは  $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して 0.0005～3 質量%であり、更に好ましくは 0.001～0.5 質量%である。

#### 【0084】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第 2 種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

#### 【0085】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を 0.35～0.8 の範囲に設定するのが好ましい。

#### 【0086】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 EP0,337,490A2 号明細書の第 27～76 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の 680 nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体

の耐水性樹脂層中に 2～4 価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上（より好ましくは 14 質量%以上）含有させるのが好ましい。

#### 【0087】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許 EP 0337490 A2 号明細書の第 27～76 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許 EP 0819977 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5-127324 号公報、同 5-127325 号公報、同 5-216185 号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

#### 【0088】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては 400 nm～700 nm の可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が 0.2 以上 3.0 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0.5 以上 2.5 以下、特に 0.8 以上 2.0 以下が好ましい。

#### 【0089】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平 2

ー 2 8 2 2 4 4 号公報の 3 頁右上欄から 8 頁に記載された染料や、特開平 3-7931 号公報の 3 頁右上欄から 11 頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平 1-239544 号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、例えば、少なくとも pH 6 以下では実質的に水不溶性であるが、少なくとも pH 8 以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平 2-308244 号公報の第 4~13 頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平 2-84637 号公報の第 18~26 頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第 2,688,601 号明細書、同 3,459,563 号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

#### 【0090】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、ディスプレイ感光材料、映画用カラーネガ、映画用カラーポジ、走査露光用デジタルカラープルーフ、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、ディスプレイ感光材料、映画用カラーネガ、映画用カラーポジ、走査露光用デジタルカラープルーフ、カラー反転印画紙、カラー印画紙が好ましく、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも 1 層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

#### 【0091】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に

配置されても構わないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からは、シアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

#### 【0092】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号公報、同4-359249号公報、同4-313753号公報、同4-270344号公報、同5-66527号公報、同4-34548号公報、同4-145433号公報、同2-854号公報、同1-158431号公報、同2-90145号公報、同3-194539号公報、同2-93641号公報、欧州特許公開第0520457A2号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

#### 【0093】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハ

ロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表 1 に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【 0 0 9 4 】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0095】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、



その他、特開昭 62-215272 号公報の第 91 頁右上欄 4 行目～121 頁左上欄 6 行目、特開平 2-33144 号公報の第 3 頁右上欄 14 行目～18 頁左上欄末行目と第 30 頁右上欄 6 行目～35 頁右下欄 11 行目や EP0355, 660A2 号明細書の第 4 頁 15 行目～27 行目、5 頁 30 行目～28 頁末行目、45 頁 29 行目～31 行目、47 頁 23 行目～63 頁 50 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明は WO98/33760 号の一般式 (II) 及び (III)、特開平 10-221825 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

#### 【0096】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平 5-313324 号公報の一般式 (I) 又は (II) で表されるカプラー及び特開平 6-347960 号公報の一般式 (I) で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平 10-333297 号公報に記載の一般式 (ADF) で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許 EP0488248 号明細書及び EP0491197A1 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第 5,888,716 号に記載の 2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第 4,873,183 号明細書、同第 4,916,051 号明細書に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8-171185 号公報、同 8-311360 号公報、同 8-339060 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

#### 【0097】

また、特開平 2-33144 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許 EP0333185A2 号明細書に記載の 3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー（42

) の 4 当量カプラーに塩素離脱基をもたせて 2 当量化したものや、カプラー (6) や (9) が特に好ましい) や特開昭 64-32260 号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー (中でも具体例として列挙されたカプラー例 3、8、34 が特に好ましい)、欧州特許 EP 0456226 A1 号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許 EP 0484909 号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

#### 【0098】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平 11-282138 号公報に記載の一般式 (I) で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号 0012~0059 の記載は例示シアンカプラー (1) ~ (47) を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

#### 【0099】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー (単に、「マゼンタカプラー」という場合がある) としては、前記の表の公知文献に記載されたような 5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭 61-65245 号公報に記載されたような 2 級又は 3 級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の 2、3 又は 6 位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 61-65246 号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 61-147254 号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第 226,849 A 号明細書や同第 294,785 A 号明細書に記載されたような 6 位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平 8-122984 号公報に記載の一般式 (M-I) で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号 0009~0026 はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第 854384 号明細書、同第 884640 号明細書に記載の 3 位と 6 位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾー

ルカプラーも好ましく用いられる。

#### 【0100】

また、イエロー色素形成カプラー（単に、「イエローカプラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号明細書、同第953871A1号明細書、同第953872A1号明細書、同第953873A1号明細書、同第953874A1号明細書、同第953875A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

#### 【0101】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号明細書）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

#### 【0102】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下

に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

### 【0103】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

### 【0104】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m<sup>2</sup>以下、更に好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下、最も好ましくは5mg/m<sup>2</sup>以下である。

## 【0105】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

## 【0106】

本発明における写真構成層構成層中の総塗設ゼラチン量は $3\text{ g/m}^2$ 以上 $6\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ g/m}^2$ 以上 $5\text{ g/m}^2$ 以下であることが更に好ましい。また、超迅速処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $7.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $6.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることが両立するために、膨潤膜厚が $8\text{ }\mu\text{m}$ ～ $19\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $9\text{ }\mu\text{m}$ ～ $18\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、 $35^\circ\text{C}$ の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。

## 【0107】

本発明において塗布銀量は、少ないほど本発明の効果が顕著に表れる。イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の総塗布銀量は $0.25\sim 0.46\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.3\sim 0.4\text{ g/m}^2$ であることが更に好ましい。イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の各層の塗布銀量は、 $0.07\sim 0.2\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.08\sim 0.18\text{ g/m}^2$ であることが更に好ましい。特に、イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の塗布銀量は、 $0.07\sim 0.15\text{ g/m}^2$ であることが最も好ましい。

## 【0108】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

#### 【0109】

本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

#### 【0110】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般

には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

#### 【0111】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

#### 【0112】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の間、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては $10^{-4}$ 秒以下、更に好ましくは $10^{-6}$ 秒以下である。

#### 【0113】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光する場合に効果を発現する。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。発行波長は430nm～450nmであることが、本発明の効果を際立たせる意味で好ましい。

レーザー光源として具体的には、波長430～460nmの青色半導体レーザ

ー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

#### 【0114】

本発明においては、露光光源として前記のようなレーザーを用いて走査露光することが好ましい態様の1つである。

本発明の感光材料はレーザー露光および迅速処理用のハロゲン化銀カラー写真感光材料に好ましく適用される。

上記のような露光を施してから、発色現像を開始するまでのいわゆる潜像保持時間は、9秒以内の短時間（好ましくは0.1秒～9秒）にした場合に、本発明の効果が発現する。好ましくは6秒以内の時間（好ましくは1秒～6秒）で大きな効果が得られる。露光装置と処理機が分離独立したシステムでは、潜像時間は長くなるために本発明の効果が発現しない。露光装置と処理機が合体したプリンターで、トータルのプリント時間を迅速にしたシステムにおいて、本発明の効果が発現する。

#### 【0115】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号公報並びに特開平10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平10-159187号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

。



## 【0116】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

## 【0117】

本発明においては、欧州特許EP0789270A1明細書や同EP0789480A1号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

## 【0118】

本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

## 【0119】

発色現像時間は28秒以下（好ましくは28秒以下6秒以上）が好ましく、より好ましくは25秒以下6秒以上、更に好ましくは20秒以下6秒以上である。発色現像後は、漂白定着（または漂白、定着）後、水洗又は安定化工程、乾燥工程を行うのが好ましい。ここで、漂白定着時間は好ましくは30秒以下（好ましくは30秒以下6秒以上）が好ましく、より好ましくは25秒以下6秒以上、更に好ましくは20秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは60秒以下（好ましくは60秒以下6秒以上）、更に好ましくは40秒以下6秒以上である。

## 【0120】

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安

定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

#### 【0121】

感光材料を露光後現像する方法としては、アルカリ剤と現像主薬（好ましくは p-フェニレンジアミン系現像主薬）を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などが知られている。しかしながら、本発明は、従来からのアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法に適用される。また、特開平 8-297354 号公報、同 9-152695 号公報に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法にも適用されない。本発明は、インフラが整った既存の現像処理方式において、効果を発現するものである。

#### 【0122】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0123】

##### 〔実施例 1〕

（乳剤 B-1 の調製）

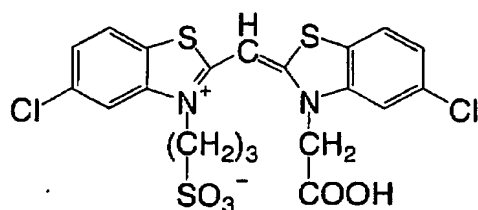
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径  $0.70\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 60% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2.5 モル%）および  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$  を添加した。硝酸銀の添加が 94% 終了した時点で沃化カリウム（

出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.07 モル%) を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-1 とした。

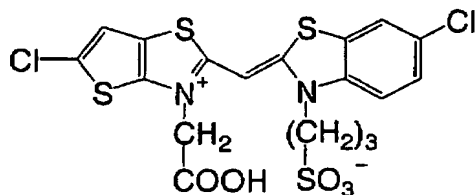
【0124】

【化 1】

(増感色素 A)



(増感色素 B)



【0125】

(乳剤 B-2 の調製)

乳剤 B-1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0.63  $\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 94% 終了した時点で添加する沃化カリウムの量を 0.15 モル% に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-2 とした。

【0126】

(乳剤 B-3 の調製)

乳剤 B-1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0.52  $\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添

加が 9 4 % 終了した時点で添加する沃化カリウムの量を 0 . 2 5 モル % に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B - 3 とした。

#### 【 0 1 2 7 】

(乳剤 B - 4 の調製)

乳剤 B - 1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0 . 4 6  $\mu$  m、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 9 4 % 終了した時点で添加する沃化カリウムの量を 0 . 3 0 モル % に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B - 4 とした。

#### 【 0 1 2 8 】

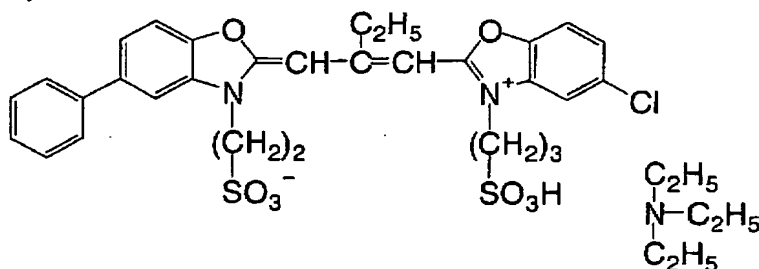
(乳剤 G - 1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 0 . 6 8  $\mu$  m、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_4 [Ru (CN)_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4 モル %）を添加した。硝酸銀の添加が 8 3 % の時点から 8 8 % の時点にかけて、 $K_2 [IrCl_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 9 0 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 1 モル %）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素 C、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、1 - (5 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 G - 1 とした。

#### 【 0 1 2 9 】

## 【化2】

(増感色素C)



## 【0130】

(乳剤G-2の調製)

乳剤G-1から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径0.59  $\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が90%終了した時点で添加する沃化カリウムの量を0.15モル%に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-2とした。

## 【0131】

(乳剤G-3の調製)

乳剤G-1から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径0.49  $\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が90%終了した時点で添加する沃化カリウムの量を0.21モル%に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-2とした。

## 【0132】

(乳剤G-4の調製)

乳剤G-1から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径0.42  $\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が90%終了した時点で添加する沃化カリウムの量を0.25モル%に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-4とした。

## 【0133】

(乳剤G-5の調製)

乳剤G-1から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径0.

34  $\mu\text{m}$ 、変動係数 13% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で添加する沃化カリウムの量を 0.28 モル% に変更した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 G-5 とした。

#### 【0134】

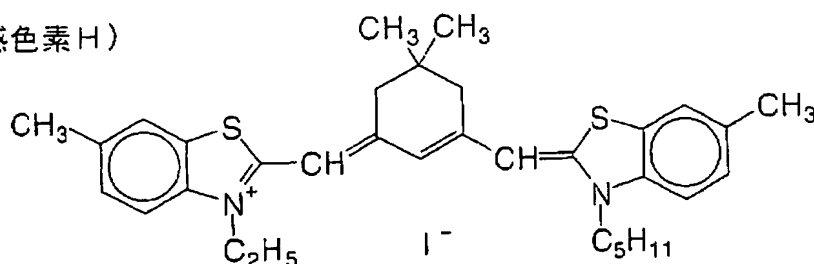
(乳剤 R-1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 0.68  $\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 100% の時点にかけて、臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4.3 モル%) を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素 H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-1 とした。

#### 【0135】

#### 【化 3】

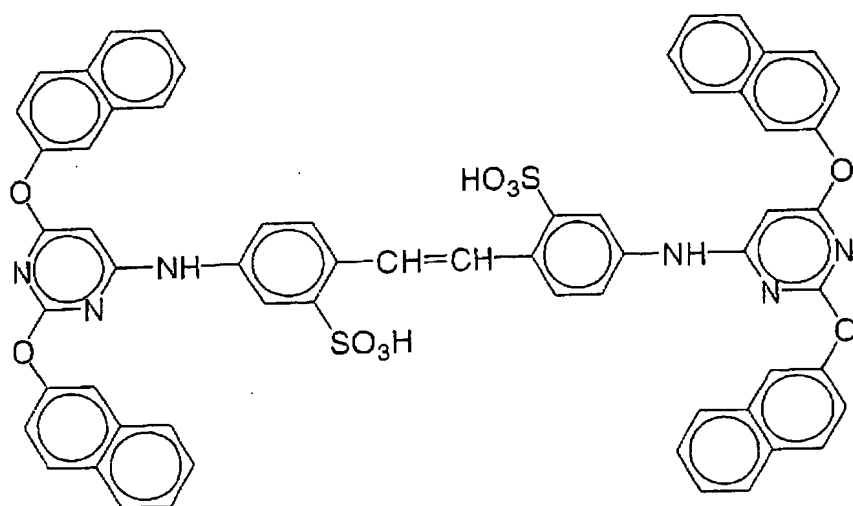
(増感色素 H)



#### 【0136】

## 【化 4】

(化合物 1)



## 【0137】

(乳剤 R-2 の調製)

乳剤 R-1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0.59  $\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-2 とした。

## 【0138】

(乳剤 R-3 の調製)

乳剤 R-1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0.49  $\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-3 とした。

## 【0139】

(乳剤 R-4 の調製)

乳剤 R-1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0.42  $\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-4 とした。

## 【0140】

(乳剤 R-5 の調製)

乳剤 R-1 から、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度を変えて、球相当径 0.

34  $\mu\text{m}$ 、変動係数 13% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-5 とした。

#### 【0141】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

#### 【0142】

##### 第一層塗布液調製

イエローカプラー (E x Y) 57 g、色像安定剤 (C p d-1) 7 g、色像安定剤 (C p d-2) 4 g、色像安定剤 (C p d-3) 7 g、色像安定剤 (C p d-8) 2 g を溶媒 (S o l v-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と乳剤 B-1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

#### 【0143】

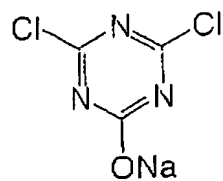
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に A b-1、A b-2、A b-3、及び A b-4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m<sup>2</sup>、60.0 mg/m<sup>2</sup>、5.0 mg/m<sup>2</sup> 及び 10.0 mg/m<sup>2</sup> となるように添加した。

#### 【0144】



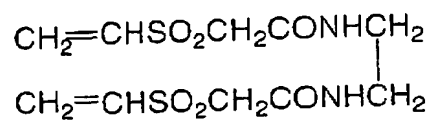
## 【化5】

(H-1) 硬膜剤

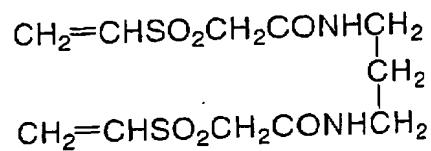


(ゼラチン当り 1.4 質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



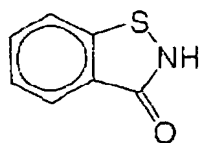
(H-3) 硬膜剤



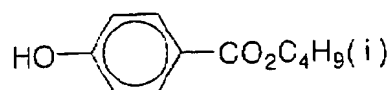
【0145】

## 【化6】

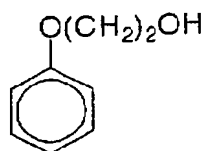
(A b - 1) 防腐剤



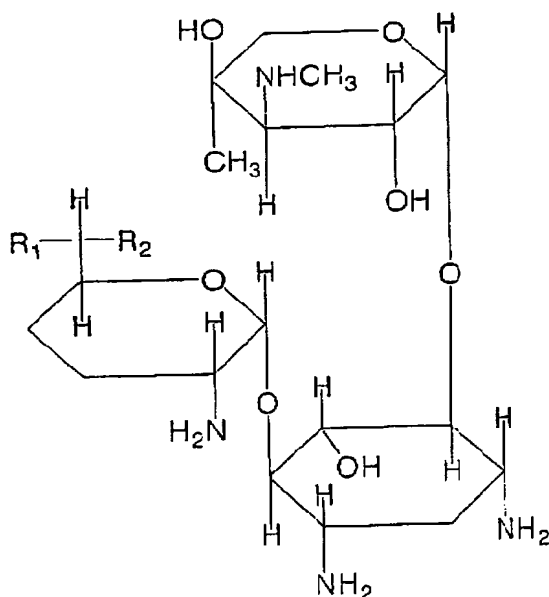
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
a	—CH <sub>3</sub>	—NHCH <sub>3</sub>
b	—CH <sub>3</sub>	—NH <sub>2</sub>
c	—H	—NH <sub>2</sub>
d	—H	—NHCH <sub>3</sub>

a, b, c, dの1 : 1 : 1 : 1混合物 (モル比)

## 【0146】

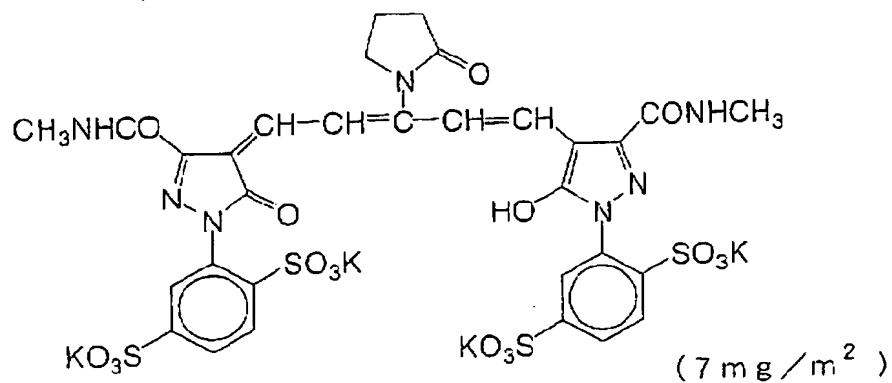
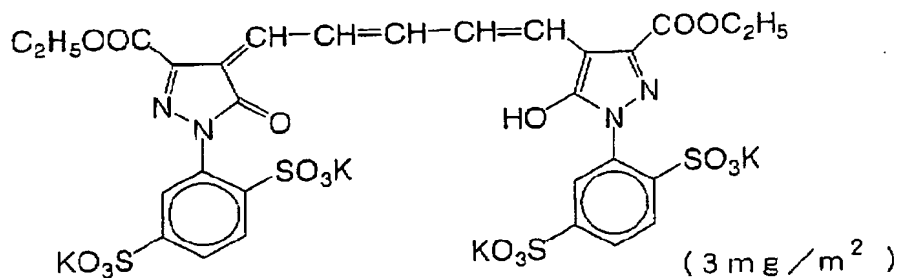
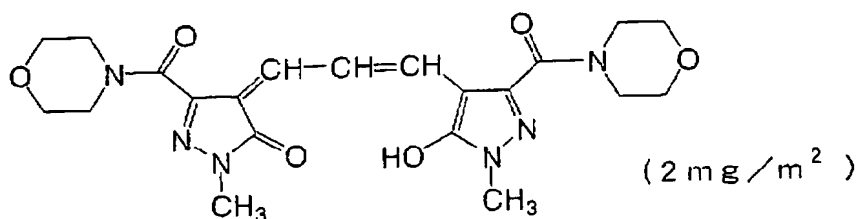
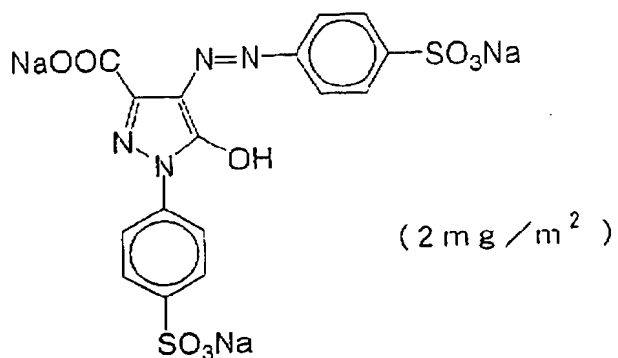
また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り $1.0 \times 10^{-3}$ モルおよび $5.9 \times 10^{-4}$ モル添加した。さらに、第二層、第四層および第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ m}$

$\text{g}/\text{m}^2$ および  $0.6 \text{ mg}/\text{m}^2$  となるように添加した。

赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（質量比 1 : 1、平均分子量 200000 ~ 400000）を  $0.05 \text{ g}/\text{m}^2$  添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ  $6 \text{ mg}/\text{m}^2$ 、 $6 \text{ mg}/\text{m}^2$ 、 $18 \text{ mg}/\text{m}^2$  となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0147】

## 【化7】



## 【0148】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

## 支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 ( $\text{TiO}_2$ ; 含有率 16 質量%、 $\text{ZnO}$ ; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青) を含む]

## 第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 B-1	0.23
ゼラチン	1.00
イエローカプラー (Ex Y)	0.46
色像安定剤 (Cpd-1)	0.06
色像安定剤 (Cpd-2)	0.03
色像安定剤 (Cpd-3)	0.06
色像安定剤 (Cpd-8)	0.02
溶媒 (Sol v-1)	0.17

## 【0149】

## 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.50
混色防止剤 (Cpd-4)	0.05
色像安定剤 (Cpd-5)	0.01
色像安定剤 (Cpd-6)	0.06
色像安定剤 (Cpd-7)	0.01
溶媒 (Sol v-1)	0.03
溶媒 (Sol v-2)	0.11

## 【0150】

## 第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G-1	0.13
ゼラチン	1.36
マゼンタカプラー (Ex M)	0.15
紫外線吸収剤 (UV-A)	0.14

色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 4)	0 . 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 1 1
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 2 2
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 2 0

## 【 0 1 5 1 】

## 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0 . 3 6
混色防止層 (C p d - 4)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 4
溶媒 (S o l v - 1)	0 . 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0 . 0 8

## 【 0 1 5 2 】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - 1	0 . 1 2
ゼラチン	1 . 1 1
シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 1 3
シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4

色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 2
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 7
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 5
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 5

**【 0 1 5 3 】**

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 4 5
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 2 5

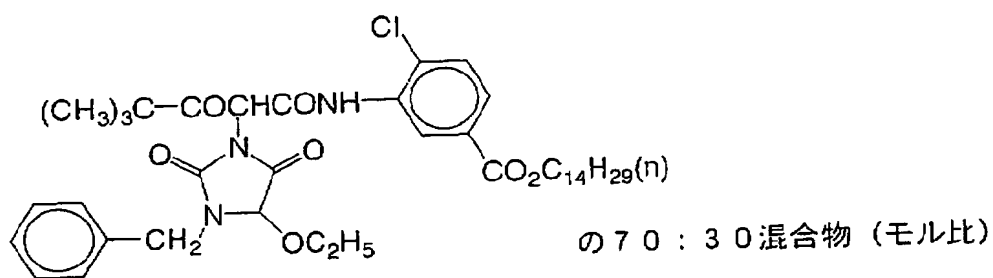
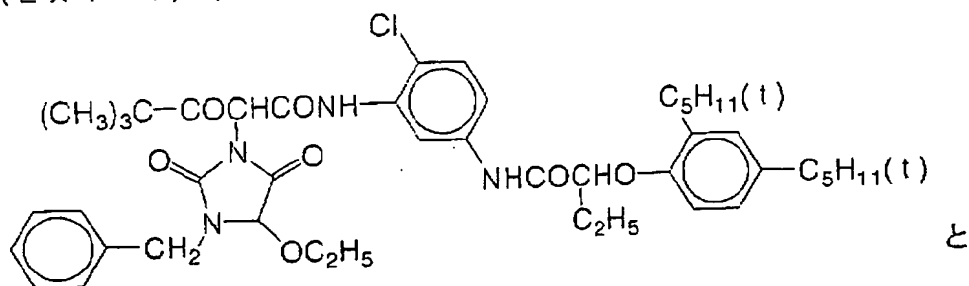
## 第七層 (保護層)

ゼラチン	1 . 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1

**【 0 1 5 4 】**

## 【化8】

(E x Y-1) イエローカプラー

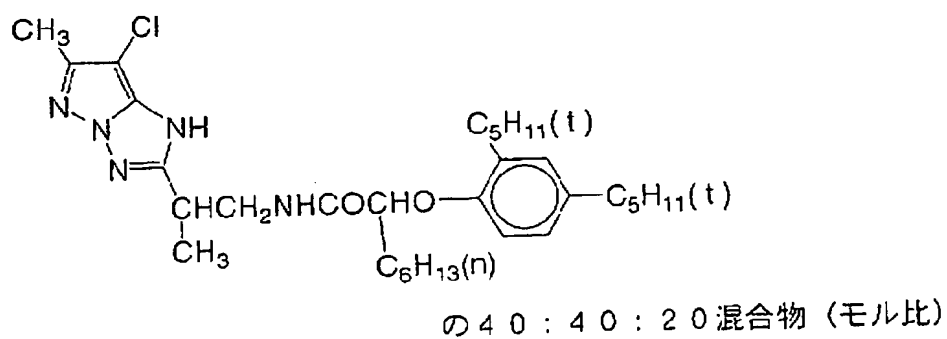
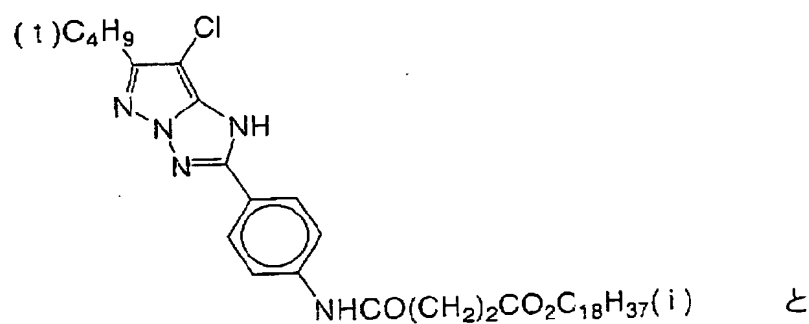
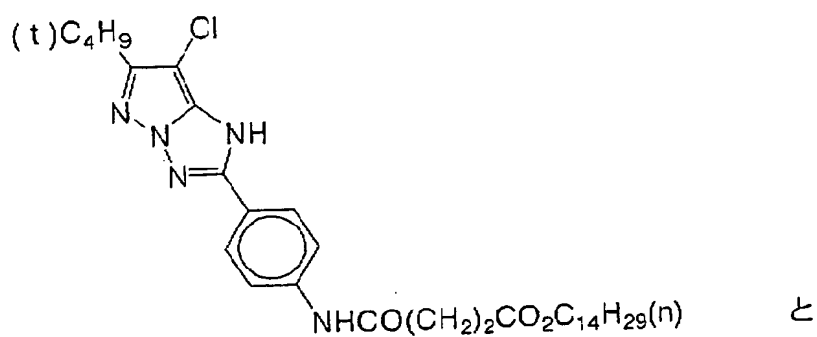


【0155】



## 【化9】

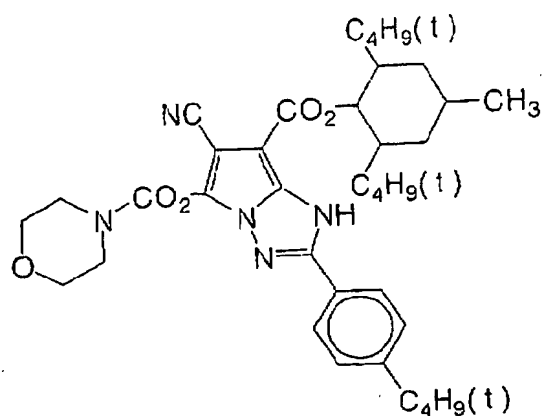
(E x M) マゼンタカプラー



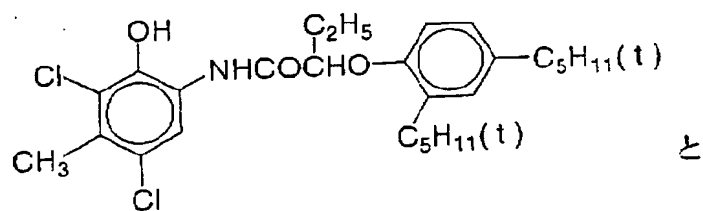
## 【0156】

## 【化 10】

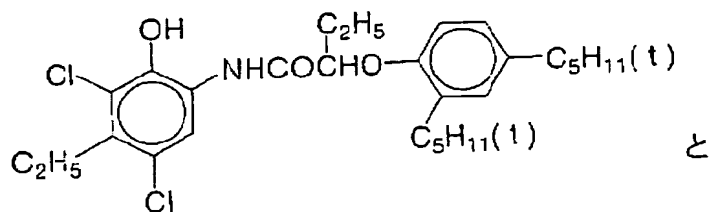
(E x C-2) シアンカプラー



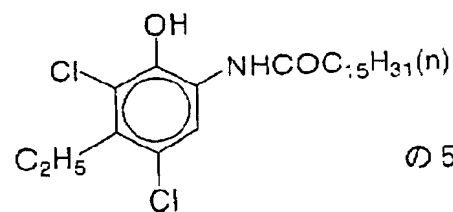
(E x C-3) シアンカプラー



と



と

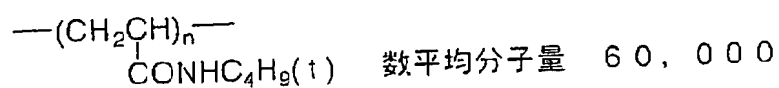


の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

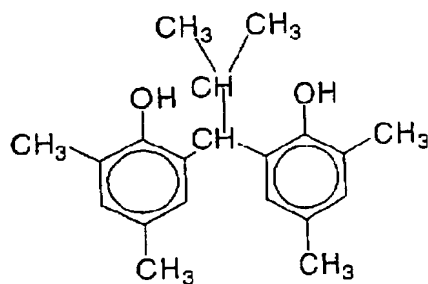
## 【0157】

## 【化 11】

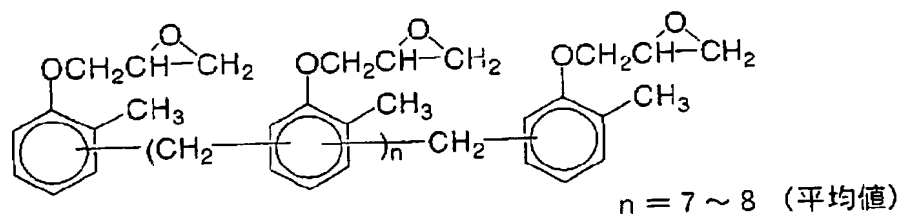
(C p d - 1) 色像安定剤



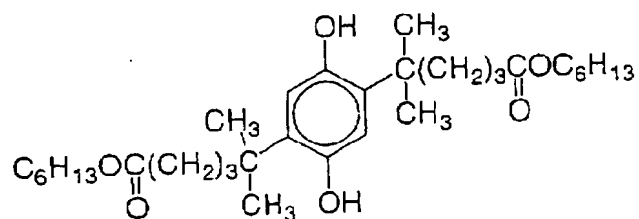
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤



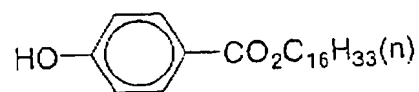
(C p d - 4) 混色防止剤



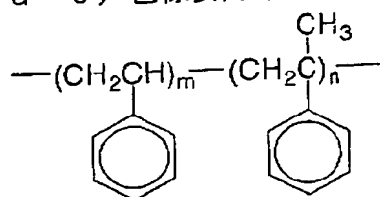
【0158】

## 【化 12】

(Cpd-5) 色像安定剤



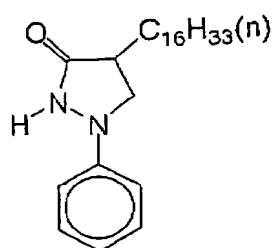
(Cpd-6) 色像安定剤



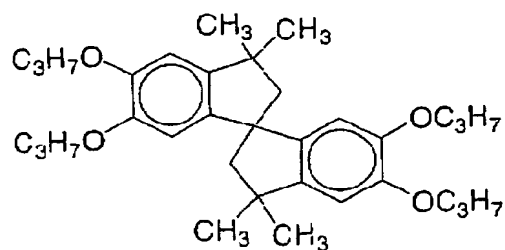
数平均分子量 600

 $m/n = 10/90$ 

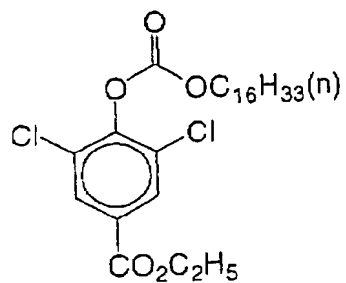
(Cpd-7) 色像安定剤



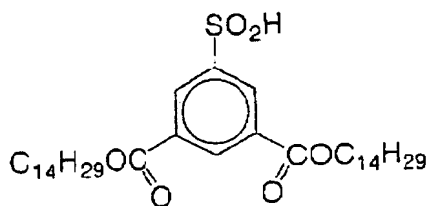
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



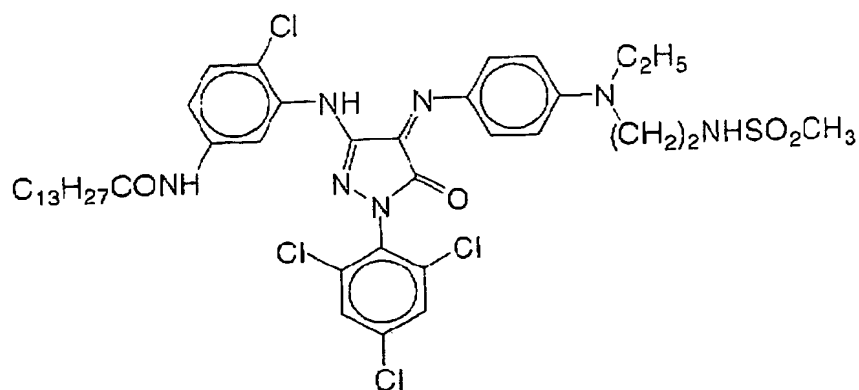
(Cpd-10) 色像安定剤



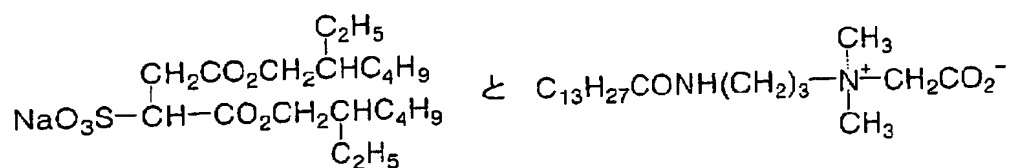
【0159】

## 【化 13】

(Cpd-11)



(Cpd-13) 界面活性剤

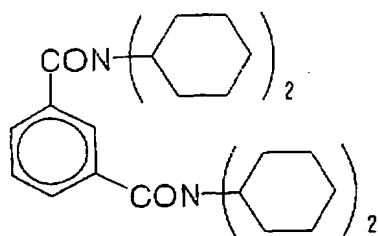


の 7 : 3 混合物 (モル比)

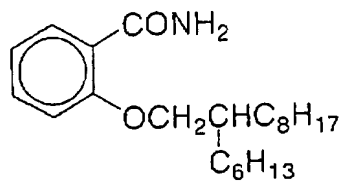
## 【0160】

## 【化 14】

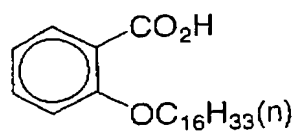
(C p d - 14)



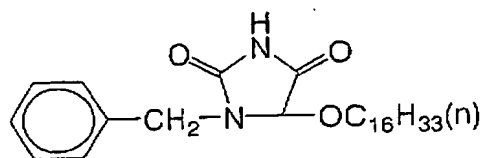
(C p d - 15)



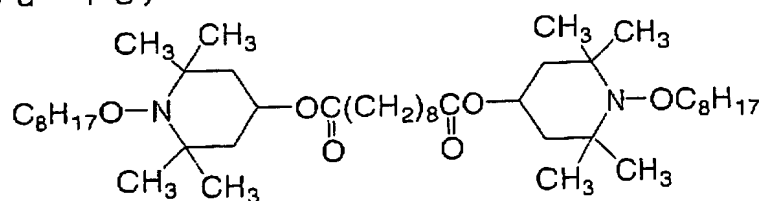
(C p d - 16)



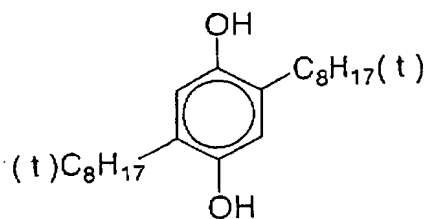
(C p d - 17)



(C p d - 18)



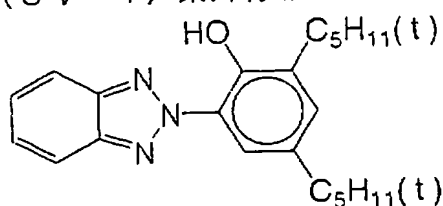
(C p d - 19) 混色防止剤



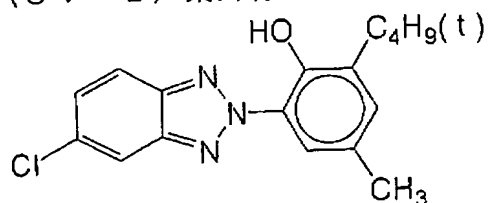
【0161】

## 【化 15】

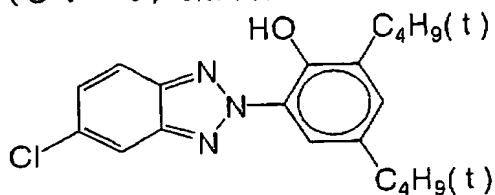
(UV-1) 紫外線吸収剤



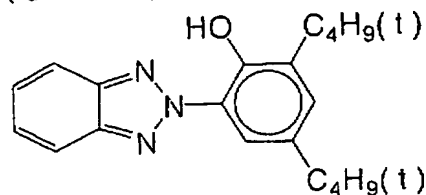
(UV-2) 紫外線吸収剤



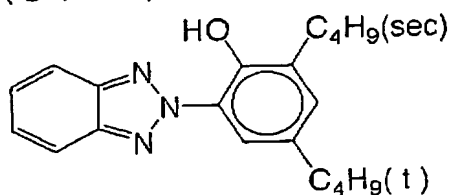
(UV-3) 紫外線吸収剤



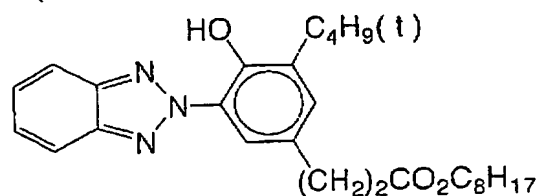
(UV-4) 紫外線吸収剤



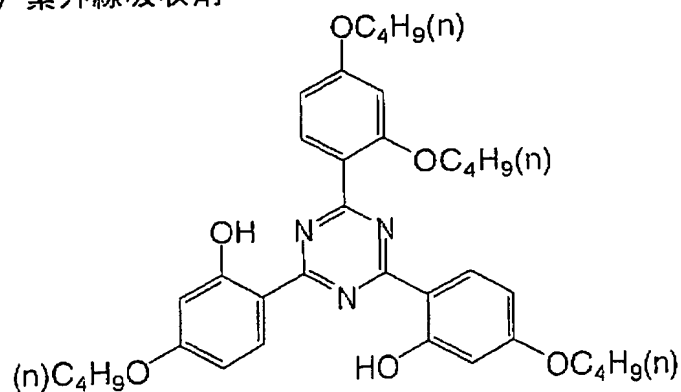
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

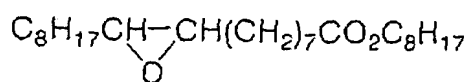
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

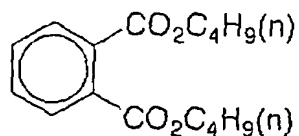
## 【0162】

## 【化 16】

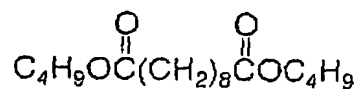
(S o l v - 1)



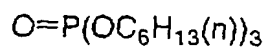
(S o l v - 2)



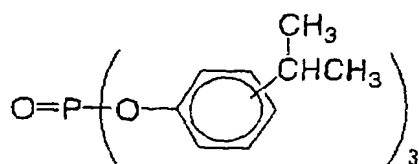
(S o l v - 3)



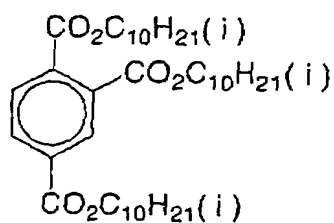
(S o l v - 4)



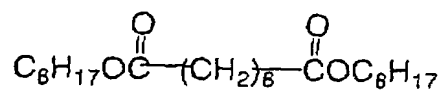
(S o l v - 5)



(S o l v - 7)



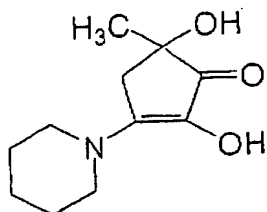
(S o l v - 8)



## 【0163】

## 【化 17】

(S 1 - 4)



## 【0164】

以上のようにして得られた試料を、試料 101 とした。試料 101 とは青感性



乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層の乳剤をそれぞれ表2のように替えた試料も同様に作製し試料102から120とした。

【0165】

【表2】

表2

試料	イエロー発色 青感性乳剤層		マゼンタ発色 緑感性乳剤層		シアン発色 赤感性乳剤層		最大層間平均 球相当径差%
	乳剤名	球相当径 $\mu\text{m}$	乳剤名	球相当径 $\mu\text{m}$	乳剤名	球相当径 $\mu\text{m}$	
101	B-1	0.70	G-1	0.68	R-1	0.68	3
102	B-1	0.70	G-2	0.59	R-2	0.59	19
103	B-1	0.70	G-3	0.49	R-3	0.49	43
104	B-1	0.70	G-4	0.40	R-4	0.40	75
105	B-1	0.70	G-5	0.34	R-5	0.34	106
106	B-2	0.63	G-1	0.68	R-1	0.68	8
107	B-2	0.63	G-2	0.59	R-2	0.59	7
108	B-2	0.63	G-3	0.49	R-3	0.49	29
109	B-2	0.63	G-4	0.40	R-4	0.40	58
110	B-2	0.63	G-5	0.34	R-5	0.34	85
111	B-3	0.52	G-1	0.68	R-1	0.68	31
112	B-3	0.52	G-2	0.59	R-2	0.59	13
113	B-3	0.52	G-3	0.49	R-3	0.49	6
114	B-3	0.52	G-4	0.40	R-4	0.40	30
115	B-3	0.52	G-5	0.34	R-5	0.34	53
116	B-4	0.46	G-1	0.68	R-1	0.68	49
117	B-4	0.46	G-2	0.59	R-2	0.59	28
118	B-4	0.46	G-3	0.49	R-3	0.49	7
119	B-4	0.46	G-4	0.40	R-4	0.40	15
120	B-4	0.46	G-5	0.34	R-5	0.34	35

【0166】

これらの試料のレーザー走査露光における写真性を調べるために以下のような光源で露光を行った。

【0167】

レーザー光源としては、波長約440nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO<sub>3</sub>のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対

して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、 $80\text{ }\mu\text{m}$ で、走査ピッチは $42.3\text{ }\mu\text{m}$  (600 dpi) であり、1画素あたりの平均露光時間は、 $1.7 \times 10^{-7}$ 秒であった。

### 【0168】

上記の光源を用いて、 $10^{\circ}\text{C}$  30% RHの環境下で、イエロー、マゼンタ、シアンの各層が発色したグレー発色の階調露光を与えた。

露光した各試料に対し、下記の発色現像処理を行なった。均一露光した試料の先端部は露光後約4秒で発色現像が開始された。

### 【0169】

以下に処理工程を示す。

#### [処理]

下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで試料110を用いて連続処理を行った。

### 【0170】

処理工程		温度	時間	補充量*
発色現像		$45.0^{\circ}\text{C}$	16秒	45 mL
漂白定着		$40.0^{\circ}\text{C}$	16秒	35 mL
リンス1	**	$40.0^{\circ}\text{C}$	8秒	—
リンス2	**	$40.0^{\circ}\text{C}$	8秒	—
リンス3	**	$40.0^{\circ}\text{C}$	8秒	—
リンス4	**	$38.0^{\circ}\text{C}$	8秒	121 mL
乾燥		$80.0^{\circ}\text{C}$	16秒	

(注) \*感光材料  $1\text{ m}^2$ あたりの補充量

\*\*富士写真フイルム (株) 製リンスクリーニングシステム RC50D をリンス3に装着し、リンス3からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール (RC50D) へ送る。同槽で送られた透過水はリンスに供給し、濃縮液はリンス3に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は $50 \sim 300\text{ mL/分}$ を維持

するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスはリンス1から4への4タンク向流方式とした。

## 【0171】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	600 mL
蛍光増白剤 (FL-1)	5.0 g	8.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0 g	20.0 g
エチレンジアミン4酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.50 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン—		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス (スルホナート		
エチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-		
( $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル) アニリン		
・3/2硫酸塩・モノハイドレード	10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	10.35	12.6

## 【0172】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)		
	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン4酢酸鉄 (III) アンモニウム		

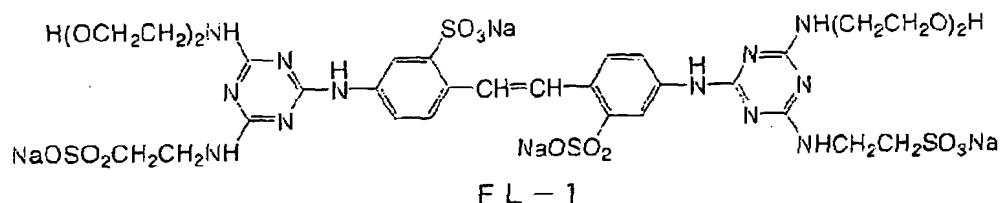
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

## 【0173】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (電導度 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下)	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

## 【0174】

## 【化18】



## 【0175】

各試料の自然放射線によって生じる白地の劣化を調べるために、各試料に均一にX線照射 (120KV、1/10秒) を行った後、露光を行わずに上記の処理を行なった。X線照射を行わずに同様の処理を行なったサンプルも作成し、それぞれの白地部の  $a^*b^*$  値を日立製作所社製C-2000カラーアナライザーおよびキセノン常用光源により測定し、D65を白色点として求めた。各試料について、X線照射有り無しでの  $a^*b^*$  軸上の変化幅を読み取り  $\Delta a^*b^*$  とした。 $\Delta a^*b^*$  が小さいほど、長期保存の自然放射線による白地の色味変化が小さく、長期保存していない白地の色味が保たれ、白地劣化が小さい。

## 【0176】

各試料の発色現像の迅速性を調べるために、上記の露光を与えたサンプルを発色現像の時間を秒単位で細かく変化させ処理し、写真性を測定した。最大濃度が得られるまでの発色現像の時間は全ての試料でイエロー発色層が一番長く、イエロー発色層が最大濃度に行き着く発色現像時間  $t_{dev.} (sec)$  をもって、迅速処理性を評価した。 $t_{dev.} (sec)$  が短いほど、迅速処理性に優れる。

【0 1 7 7】

各試料の処理要因の変動に対する安定性を評価するために、発色現像液 1 L 中に意図的に漂白定着液を 0. 5 mL 混入させて、混入のない場合との階調差を調べた。全ての試料で、マゼンタ層が混入による階調変化が大きく、かついずれも硬調化した。マゼンタ濃度 0. 5 から 1. 5 までの階調を読み取り、 $\Delta \gamma$  を漂白定着液の混入による階調変化とした。 $\Delta \gamma$  が小さいほど処理要因の変動に対して安定であることを示す。これらの結果を表 3 に示した。

【0 1 7 8】

【表 3】

表 3

試料	$\Delta a^*b^*$	$t_{dev.} (sec)$	$\Delta \gamma$	備考
101	1.9	27	0.13	比較例
102	2.1	25	0.12	比較例
103	2.2	24	0.15	比較例
104	2.2	25	0.16	比較例
105	2.4	26	0.24	比較例
106	1.7	21	0.14	比較例
107	1.2	16	0.14	本発明
108	1.2	16	0.15	本発明
109	1.4	17	0.16	本発明
110	2.0	20	0.23	比較例
111	1.7	20	0.15	比較例
112	1.4	16	0.14	本発明
113	1.0	14	0.14	本発明
114	1.1	14	0.15	本発明
115	1.5	17	0.27	比較例
116	1.9	19	0.14	比較例
117	1.4	15	0.15	本発明
118	1.0	13	0.14	本発明
119	1.0	13	0.17	本発明
120	1.3	17	0.29	比較例

$\Delta a^*b^*$ ; 値が小さいほど白地劣化が少ない

$t_{dev.} (sec)$ ; 短いほど迅速処理性に優れる

$\Delta \gamma$ ; 小さいほど処理要因の変動に対して安定

## 【0179】

表3の結果から明らかなように、本発明の試料は白地劣化が少なく、迅速処理性に優れ、かつ処理要因の変動に対して安定である。

## 【0180】

## [実施例2]

(乳剤B-H1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.53\mu m$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が50%の時点から80%の時点にかけて、 $Cs_2[OsCl_5(NO)]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点か

ら 100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 83%の時点から 88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  を添加した。更に硝酸銀の添加が 92%の時点から 98%の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-H1 とした。

### 【0181】

（乳剤 B-L1 の調製）

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径  $0.43\mu m$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 50%の時点から 80%の時点にかけて、 $Cs_2[OsCl_5(NO)]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80%の時点から 90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80%の時点から 100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 83%の時点から 88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  を添加した。更に硝酸銀の添加が 92%の時点から 98%の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-L1 とした。

### 【0182】

（乳剤 B-H2 の調製）

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径  $0.53\ \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 50% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル%）および  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.31 モル%）を添加した。更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-H2 とした。

### 【0183】

（乳剤 B-L2 の調製）

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径  $0.43\ \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 50% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル%）および  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.31 モル%）を添加した。更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオ



スルホン酸ナトリウムと増感色素Aおよび増感色素Bを添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-L2とした。

#### 【0184】

(乳剤G-H1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.51\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が50%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%)を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%)を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素C、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-H1とした。

#### 【0185】

(乳剤G-L1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.41\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が50%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時

点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80 % の時点から 100 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル %）を添加した。硝酸銀の添加が 83 % の時点から 88 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 90 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.2 モル %）を添加した。更に硝酸銀の添加が 92 % の時点から 98 % の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素 C、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 G-L1 とした。

#### 【0186】

（乳剤 R-H1 の調製）

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径  $0.52 \mu m$ 、変動係数 10 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 50 % の時点から 80 % の時点にかけて、 $Cs_2[OsCl_5(NO)]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80 % の時点から 90 % の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 80 % の時点から 100 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル %）を添加した。硝酸銀の添加が 83 % の時点から 88 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$  を添加した。硝酸銀の添加が 90 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.2 モル %）を添加した。更に硝酸銀の添加が 92 % の時点から 98 % の時点にかけて、 $K_2[Ir(5-methylthiazole)Cl_5]$  を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成

した。更に増感色素H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物Iおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤R-H1とした。

### 【0187】

(乳剤R-L1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.44\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が50%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%)を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%)を添加した。更に硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{Ir}(5\text{-methylthiazole})\text{Cl}_5]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物Iおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤R-L1とした。

### 【0188】

以上の乳剤を用いて下記の試料を作製した。

第一層(青感性乳剤層)

乳剤B-H1	0.105
乳剤B-L1	0.105
ゼラチン	0.75

イエローカプラー (E x Y - 2)	0. 3 4
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 3)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 1
溶媒 (S o l v - 1)	0. 1 3

## 【0 1 8 9】

## 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 6 0
混色防止剤 (C p d - 1 9)	0. 0 9
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 7
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 7
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 5)	0. 1 1

## 【0 1 9 0】

## 第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G - H 1	0. 0 6
乳剤 G - L 1	0. 0 6
ゼラチン	0. 7 3
マゼンタカプラー (E x M)	0. 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 8
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 7
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0. 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 4)	0. 1 1

溶媒 (S o l v - 5) 0 . 0 6

【 0 1 9 1 】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン 0 . 4 8

混色防止層 (C p d - 4) 0 . 0 7

色像安定剤 (C p d - 5) 0 . 0 0 6

色像安定剤 (C p d - 7) 0 . 0 0 6

紫外線吸収剤 (U V - C) 0 . 0 4

溶媒 (S o l v - 5) 0 . 0 9

【 0 1 9 2 】

第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - H 1 0 . 0 5

乳剤 R - L 1 0 . 0 5

ゼラチン 0 . 5 9

シアンカプラー (E x C - 2) 0 . 1 3

シアンカプラー (E x C - 3) 0 . 0 3

色像安定剤 (C p d - 7) 0 . 0 1

色像安定剤 (C p d - 9) 0 . 0 4

色像安定剤 (C p d - 1 5) 0 . 1 9

色像安定剤 (C p d - 1 8) 0 . 0 4

紫外線吸収剤 (U V - 7) 0 . 0 2

溶媒 (S o l v - 5) 0 . 0 9

【 0 1 9 3 】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン 0 . 3 2

紫外線吸収剤 (U V - C) 0 . 4 2

溶媒 (S o l v - 7) 0 . 0 8

第七層 (保護層)

ゼラチン 0 . 7 0

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体

(変性度 17%)

0.04

流動パラフィン

0.01

界面活性剤 (Cpd-13)

0.01

ポリジメチルシロキサン

0.01

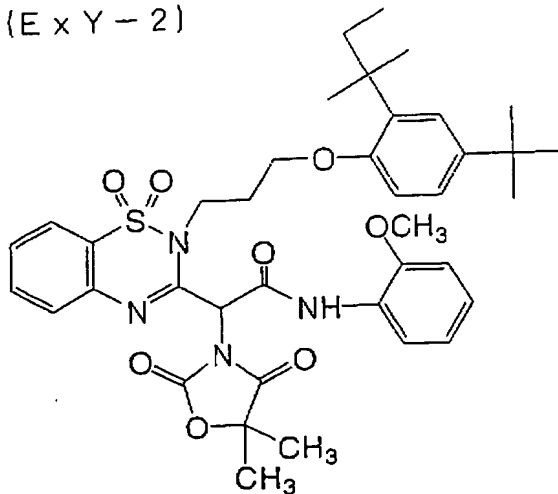
二酸化珪素

0.003

【0194】

【化19】

(ExY-2)



【0195】

以上のようにして得られた試料を、試料201とした。試料201とはイエロ  
ー発色青感性乳剤層の乳剤と塗布銀量を表4のように変えた試料を作製し、試料  
202から206とした。

【0196】

【表4】

表4

試料	イエロー発色 青感性乳剤層				マゼンタ発色 緑感性乳剤層				シアン発色 赤感性乳剤層			最大層 間平均 球相当 径差%
	乳剤名	平均球 相当径 $\mu\text{m}$	塗布 銀量 $\text{g/m}^2$		乳剤名	平均球 相当径 $\mu\text{m}$	塗布 銀量 $\text{g/m}^2$		乳剤名	平均球相 当径 $\mu\text{m}$	塗布 銀量 $\text{g/m}^2$	
201	B-H1 B-L1	0.48	0.21		G-H1 G-L1	0.46	0.12		R-H1 R-L1	0.48	0.10	4
202	B-H1 B-L1	0.48	0.19		G-H1 G-L1	0.46	0.12		R-H1 R-L1	0.48	0.10	4
203	B-H1 B-L1	0.48	0.14		G-H1 G-L1	0.46	0.12		R-H1 R-L1	0.48	0.10	4
204	B-H2 B-L2	0.48	0.21		G-H1 G-L1	0.46	0.12		R-H1 R-L1	0.48	0.10	4
205	B-H2 B-L2	0.48	0.19		G-H1 G-L1	0.46	0.12		R-H1 R-L1	0.48	0.10	4
206	B-H2 B-L2	0.48	0.14		G-H1 G-L1	0.46	0.12		R-H1 R-L1	0.48	0.10	4

【0197】

それらの試料についても実施例1と同様の実験で、 $\Delta a^*b^*$ 、 $t_{\text{dev.}}$  (sec)  
) および $\Delta\gamma$ を求めた。結果を表5に示す。

【0198】

【表 5】

表 5

試料	$\Delta a^*b^*$	$t_{dev.} (sec)$	$\Delta \gamma$	備考
201	0.16	14	0.15	比較例
202	0.16	14	0.14	比較例
203	0.15	13	0.14	比較例
204	0.09	10	0.15	本発明
205	0.07	9	0.14	本発明
206	0.05	8	0.14	本発明

$\Delta a^*b^*$ ; 値が小さいほど白地劣化が少ない

$t_{dev.} (sec)$ ; 短いほど迅速処理性に優れる

$\Delta \gamma$ ; 小さいほど処理要因の変動に対して安定

## 【0199】

表5の結果から明らかなように、本発明の効果はイエロー発色青感性乳剤層の乳剤が沃化銀を含有するときに発現し、更に塗布銀量の少ない試料で顕著であることが分かる。

## 【0200】

## 【発明の効果】

本発明によれば、感光材料の保存性、迅速処理性、処理安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られ、特に感光材料を長期保存しても白地の劣化が少なく、短時間の発色現像で最大濃度を得ることができ、しかも処理要因の変動に対して安定なカラープリントに適したハロゲン化銀写真カラー感光材料が得られる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感光材料の保存性、迅速処理性、処理安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することであり、特に感光材料を長期保存しても白地の劣化が少なく、短時間の発色現像で最大濃度を得ることができ、しかも処理要因の変動に対して安定なハロゲン化銀写真カラー感光材料を提供すること。

【解決手段】 イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、沃化銀を 0.1 モル%以上含有し、かつ塩化銀を 95 モル%以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であり、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および該シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤が、平均球相当径  $0.35 \sim 0.65 \mu\text{m}$  であり、塩化銀を 95 モル%以上含有する立方体または 14 面体の乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 2 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社